

## Preparação de monólitos não-cristalino porosos tungsteno-fosfato via devitrificação controlada de vidros precursores.

Deleon Nascimento Correa (IC), Italo Odone Mazali \* (PQ) e Oswaldo Luiz Alves (PQ)

Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES, Instituto de Química – UNICAMP, CP 6154, Campinas, SP, Brasil, CEP: 13083-970. E-mail: mazali@iqm.unicamp.br; http://lqes.iqm.unicamp.br

Palavras Chave: vidro poroso, tungsteno-fosfato, cristalização

### Introdução

A obtenção de matrizes porosas partindo da modelagem de sistemas vítreos precursores se insere no contexto da obtenção de suportes porosos funcionais avançados (“microrreatores”), os quais apresentem propriedades intrínsecas que possam ser incorporadas na construção de sistemas químicos integrados (SQI), a exemplo do vidro poroso Vycor. Como aspecto inovador, este estudo visou à preparação e caracterização de matrizes não-cristalinas porosas a partir da devitrificação controlada de vidros cálcio-tungsteno-fosfato, os quais se caracterizam por apresentarem propriedades semicondutoras e de eletrocromismo.

### Resultados e Discussão

Para a obtenção dos monólitos porosos promoveu-se a devitrificação do vidro  $6\text{Li}_2\text{O}-43\text{CaO}-18\text{WO}_3-33\text{P}_2\text{O}_5$  – vLCWP (%mol) via tratamento térmico em 02 etapas: patamar de nucleação a  $(T_g+20^\circ\text{C})/20\text{h}$ , seguido de patamar na  $T_c/12\text{h}$ . A  $T_g$  e  $T_c$ , determinadas por DTA, foram  $510^\circ\text{C}$  e  $680^\circ\text{C}$ , respectivamente. A vitrocerâmica resultante (vc-LCWP) foi submetida a lixiviação ácida para remoção das fases solúveis separadas no processo de devitrificação, etapa em que a estrutura porosa é “esculpida” (vcp-LCWP). O vLCWP caracterizado por XRD não exibe picos associados a reflexões de planos cristalinos, tratando-se, portanto, de um sólido não-cristalino, com halo centrado em  $25.3^\circ$  ( $2\theta$ ). O espectro Raman do vLCWP exibe banda intensa centrada em  $940\text{ cm}^{-1}$  atribuída a ligações W-O terminais em sítio  $\text{WO}_6$  e um ombro em  $880\text{ cm}^{-1}$  atribuído a ligações P-O-W. O estiramento simétrico desta ligação é evidenciado no espectro IR em  $910\text{ cm}^{-1}$ . Após a devitrificação, o XRD caracteriza-se pela ocorrência do halo amorfo, porém, com a presença de picos de difração associados a ocorrência de material cristalino em  $2\theta = 26.7^\circ, 26.9^\circ, 27.7^\circ, 28.9^\circ$  e  $29.6^\circ$  atribuídos a fase  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . A ocorrência desta fase é confirmada pelas bandas em:  $730\text{ cm}^{-1}$  [IR,  $\nu_s(\text{POP})$ ],  $737$  e  $1047\text{ cm}^{-1}$  (Raman,  $\nu_s(\text{PO}_3)$  e  $\nu_s(\text{POP})$ , respectivamente). O espectro Raman da vc-LCWP mantém as bandas em  $930$  e  $880\text{ cm}^{-1}$ . Tal resultado sugere que o pico de cristalização na

curva DTA pode ser atribuído a separação da fase  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sem rompimento da cadeia P-O-W. Análise por micro-Raman da interface vidro-cerâmica do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  mostrou que a cristalização tem início pela separação da fase  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>1</sup>. O XRD da vcp-LCWP apresenta unicamente o halo amorfo centrado em  $25.3^\circ$  ( $2\theta$ ), sendo que a remoção da fase  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  é confirmada pela supressão das bandas típicas nos espectros IR e Raman. O espectro Raman da vcp-LCWP apresenta o mesmo perfil do vLCWP, destacando-se a intensificação e definição da banda em  $880\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado evidencia um aumento no grau de polimerização entre as unidades  $\text{PO}_4$  e  $\text{WO}_6$  visando reduzir o número de oxigênios “non-bridgings” em consequência da redução da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ , que atua como modificar de rede. Tal evidência é reforçada pelo aumento na intensidade da banda em  $970\text{ cm}^{-1}$ , no IR, atribuída ao  $\nu_{as}(\text{P-O-W})$  e a redução na intensidade da banda em  $520\text{ cm}^{-1}$  atribuída a quebra das ligações P-O-W quando do aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ . Observa-se, ainda no IR, o aparecimento da banda em  $630\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu_s(\text{P-O-W})$ . O aumento do grau de polimerização da rede associado ao aumento da razão molar W/P e W/Ca promove um aumento na resistência a cristalização em vidros cálcio tungsteno-fosfato<sup>2</sup>. Resultados qualitativos de fluorescência de raios X evidenciam a presença de Ca, W e P no monólito não-cristalino após a lixiviação. Análise por SEM da superfície de fratura confirmou a obtenção de uma estrutura porosa tridimensional de poros interconectados devido a remoção da fase  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

### Conclusões

A metodologia desenvolvida neste trabalho conduziu a obtenção inédita de monólitos não-cristalinos porosos tungsteno-fosfato com potencial aplicação como suporte poroso funcional para a construção de SQI.

### Agradecimentos

À Fapesp (Proc. nº 05/56426-0) e IM<sup>2</sup>C.

<sup>1</sup> Mazali, I. O. e Alves, O. L. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 2113.

<sup>2</sup> Miroshnichenko et al., *J. Appl. Chem. USSR*, **1981**, *54*, 563.